

(1) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 29 日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/035689 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 79/08, C08G 73/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/002343

(22) 国際出願日: 2003 年 2 月 28 日 (28.02.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-301700

2002 年 10 月 16 日 (16.10.2002) JP

特願 2002-301702

2002 年 10 月 16 日 (16.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
ピーアイ技術研究所 (PI R&D CO., LTD.) [JP/JP];  
〒236-0002 神奈川県横浜市金沢区鳥浜町 1-2-5  
Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 板谷 博  
[TATANI, Hiroshi] [JP/JP]; 〒236-0005 神奈川県横浜市  
金沢区並木一丁目 2 番の 1, 1014 Kanagawa  
(JP).

(74) 代理人: 社本 一夫, 外 (SHAMOTO, Ichio et al.); 〒  
100-0004 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大  
手町ビル 206 区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo  
(JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT, NL).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SOLUTION COMPOSITIONS OF BLOCK COPOLYIMIDES COMPRISING PYROMELLITIC DIANHYDRIDE  
AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: ピロメリット酸ジ無水物を含むブロック共重合ポリイミド溶液組成物及びその製造方法

(57) Abstract: In general, polyimides prepared from PMDA and aromatic diamines are little soluble in solvents. The invention aims at making such polyimides soluble in solvents and producing at least quaternary block copolymers. An oligomer soluble in solvents can be produced by reacting PMDA with a specific aromatic diamine at a mole ratio ranging from 1 : 1.5 to 1 : 2, and an at least quaternary block copolymer soluble in solvents can be produced by further adding an acid dianhydride and an aromatic diamine to the system. The mole ratio of PMDA to the aromatic diamine to be added together with PMDA lies between 1 : 1.5 and 1 : 2. Thus, many PMDA-comprising block copolymers soluble in solvents can be produced. At least quaternary block copolyimides comprising PMDA, BTDA and DAT can be produced by successive polymerization in the presence of a binary catalyst, which enables the production of various polyimides from various inexpensive and easily available raw materials. Employment of direct imidation excellent in economical efficiency enables low-cost mass production of high-performance polyimides comprising PMDA, BTDA and DAT, thus bringing about wide application of the polyimides.

(57) 要約: PMDA と芳香族ジアミンよりなるポリイミドは、一般に溶媒に難溶である。これを溶剤可溶化させ、四成分系以上のブロック共重合体を製造する。PMDA と或る種の芳香族ジアミンとを 1 : 2 ~ 1.5 モル比で反応させると溶剤可溶のオリゴマーを生成する。これに更に酸ジ無水物と芳香族ジアミンを加え、4 成分以上の溶媒可溶ブロック共重合体が生成する。PMDA と共に添加する芳香族ジアミンのモル比は 1 : 2 ~ 1.5 である。PMDA を含む多数の溶剤可溶のブロック共重合体が製造できる。二成分系触媒の存在下に、PMDA、BTDA、DAT を含有する四成分以上のブロック共重合ポリイミドが逐次反応によって製造される。この結果、多数の原料が安価に入手できる各種のポリイミドの製造が可能となった。経済性のよい直接イミド化法を採用して、PMDA-BTDA-DAT を含むポリイミドは高性能)、多量生産、低価格となり、今後、広く利用できる。

WO 2004/035689 A1

## 明細書

ピロメリット酸ジ無水物を含むブロック共重  
合ポリイミド溶液組成物及びその製造方法

5

## (産業上の利用分野)

本発明は、ピロメリット酸ジ無水物を含む溶剤可溶のポリイミド、又はピロメリット酸ジ無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物及びジアミノトルエンを含む溶剤可溶ポリイミドに関するもので、極性溶媒中、酸触媒の作用で重縮合し、特に逐次重合反応によって四成分以上のブロック共重合ポリイミド溶液の組成物及びその製造方法に関する。

## (従来技術)

ポリイミドは高温に長時間耐えられる材料として知られ、電気絶縁性、機械的強度、耐薬品性にすぐれていて、宇宙航空産業を初めとして、電気、電子機器の部品として広く利用されている。特に、今日の半導体産業では不可欠の材料である。

今日、各種のポリイミドが知られているが、最初に市販されたポリイミドとして、ピロメリット酸ジ無水物（以後PMDAという）と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（以後DADEという）から構成されたポリイミドは、著名である。

芳香族ポリイミドは一般に溶媒に難溶であり、PMDAを原料とするポリイミドは特に溶媒に対する溶解性が小さいことが知られている。従って、従来のポリイミドの合成方法は、極性溶媒、例えばN-メチルピロリドンやN, N-ジメチルアセトアミド中で低温でPMDAとDADEとを反応させて、高分子量、高粘度の重縮合体であるポリアミック酸（ポリイミド前駆体）を合成し、これを250～350℃に加熱して脱水、閉環反応によってポリイミドにするのが一般的である（参考文献；Polyimide；D. Wilson, H. D. Steinberger, P. M. Morgenrother；Blackie (New York) 1990）。

ポリアミック酸は溶液中で熱に不安定であり、水によって容易に分解する。こ

のため、保存安定性が悪く、冷凍保存する必要がある。ポリアミック酸は極性溶媒中で、分子間交換反応が速く、他の成分を加えて改質を試みてもランダム共重合体となって改質の効果は小さい。ポリアミック酸は、室温でも変化するため、GPCによる分子量の測定は再現性がない。従って、分子量測定の代わりに、固

5 有粘度測定によってポリアミック酸の確認が行われている。

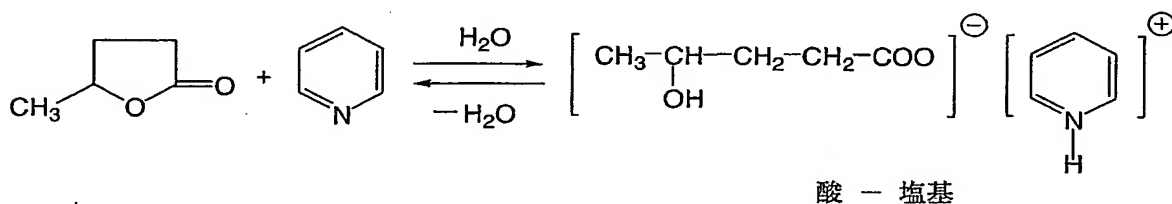
溶媒に可溶なポリイミドは、ポリアミック酸を経由しないで、溶液中で直接イミド化反応によって製造することができる。酸触媒として硫酸やP-トルエンスルホン酸等を用いて160～200℃に加熱してイミド化をする。反応終了後、酸触媒はポリイミド溶液中に残存するため、ポリマー製品の劣化要因となる。従

10 って、ポリイミドを沈殿して、分離し再溶解することによって触媒とポリイミドと触媒の分離が必要となる。

本発明の方法では、ラクトンの平衡を利用した酸-塩基触媒を用いて、脱水-イミド化反応を促進する。

米国特許第5502143号明細書に記載されている、 $\gamma$ -バレロラクトンと

15 ピリジン及び／又はN-メチルモルホリンの二成分系触媒を用いることができる。イミド比が進むと水が生成し、その水がラクトンの平衡に関与して、酸-塩基となり触媒作用を示す。



イミド化反応によって生成する水は、極性溶媒と共存するトルエン又はキシレンと共沸によって系外に除かれる。反応が完結すると、溶液中の水が除去されて、酸-塩基は $\gamma$ -バレロラクトンとピリジンになり、水がトルエン又はキシレンと共沸によって系外に除かれ、高純度のポリイミド溶液がえられる。

20

(発明が解決しようとする課題)

PMDAを含むポリイミドは一般に溶媒に難溶である。本発明では、これを溶

25 剤可溶化させ、4成分以上の溶媒可溶ブロック共重合体を生成させることを課題としている。

溶媒可溶のポリイミドは逐次反応を利用して多成分系のブロック共重合ポリイミド溶液にすることができる。

(課題を解決するための手段)

5 本発明はピロメリット酸ジ無水物（以後、PMDAという）を含む四成分以上のブロック共重合ポリイミド溶液の組成物及びその製造法に関する。

本発明のもう一つの発明は、ピロメリット酸ジ無水物、ヘンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物（以後、BTDAという）及びジアミノトルエン（以後、DATという）を含むブロック共重合ポリイミド溶液組成物及びその製造方法に関する。

10 (発明の実施の形態)

N-メチルピロリドンやN,N-ジメチルアセトアミド等の極性溶媒に溶解するポリイミドが知られている。酸ジ無水物及び芳香族ジアミンの特性、組成、組合せによってポリイミドの溶解性が違う。

15 ポリイミドの溶剤可溶性について検討する。脂肪族ポリイミドは、芳香族ポリイミドより溶解し易く、含フッ素ポリイミドも溶剤に可溶し易いことが知られている。

酸ジ無水物を含むポリイミドの溶解性の小さくなる順は、次のとおりである。

$BCD > 6FDA >> BTDA > BPDA >> PMDA$

20 (BCD: ピシクロ(2, 2, 2)-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸ジ無水物、

6FDA: 2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、

BTDA: 3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、

BPDA: 3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物)

25 この順にこれらの酸ジ無水物を含むポリイミドの溶解性は減少する。

特にPMDAを含むポリイミドは溶解性が小さい。

酸ジ無水物の違いによる芳香族ポリイミドの溶解性を示すPMDAを含有する。ポリイミドが、最も難溶性である。PMDAとBTDAの組合せによるポリイミドは或種のジアミンと適当な組成でポリイミドを合成することによって、比較的

多くの溶剤可溶性ブロックポリイミドにすることができる。

文献「最新ポリイミド」今井淑夫、横田力男編、NTS（2002）143-153頁によれば、ポリイミドの溶解性に対する指針として、密度汎関数法（DFT）による分子軌道法によって計算されたモデル分子の記載がある。DFT法で計算した酸ジ無水物の電子受容の序列、DFT法で計算したジアミンの電子供与性の序列が計算されている。

PMDAは電子受容性が高い。芳香族ジアミンの電子供与性、立体的嵩高さ、立体歪の考案が溶解性ポリイミドの選択に有用である。

ポリイミドの製造に使用できる溶媒としては、N-メチルピロリドン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド、スルホランが挙げられる。これらに溶解するポリイミドの量は、10重量%以上、好ましくは15～25重量%である。

上記、極性溶媒に炭化水素、例えばトルエン又はキシレンを添加する。

反応中に生成する水を炭化水素と共沸によって、系外に除きながらイミド化反応を促進する。

1モルのPMDAと2モルの芳香族ジアミンとを15重量%、N-メチルピロリドン溶液（以下、NMPという）中に添加して、酸触媒の存在下、170～180℃又は、170～175℃に加熱してイミドオリゴマーにした。イミドオリゴマーが沈殿した場合のジアミンを次に示すものから選択することができる。

#### 例示1

1,4-ジアミノベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、3,5-ジアミノ安息香酸、2,4-ジアミノ-1-メチル-5-トリアジン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメトキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホン、1,5-ジアミノナフタリン、2,4-ジアミノフェノール、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシービフェニル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノ-

ジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンズアミド、ビス(4-アミノフェノキシ)-1, 4-ベンゼン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、及び  
 5 4, 4'-[1, 4-フェニレン-ビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン。

1モルのPMDAと2モルの芳香族ジアミンをNMP中、15重量%となるように加え、酸触媒の存在下、170~175℃に加熱した。生成したポリイミドオリゴマーが溶液中に溶解する芳香族ジアミンを、次に示す。

10

例示2

2, 4-ジアミノトルエン、ビス-(3-アミノフェノキシ)-1, 3-ベンゼン、ビス[(3-アミノフェノキシ)-1, 4-フェニル]スルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-フェノキシフェニル]-ヘキサフルオロプロパン、ビス[3-アミノ-4-フェノキシフェニル]スルホン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、3, 5-  
 15 -ジアミノ安息香酸、及び4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジオキシカルボニルジフェニルメタン。

例示1の化合物はPMDAとの反応により難溶性ポリイミドを生成する。例示2は、可溶性ポリイミドを生成するジアミン成分を示す。

20 これらを参照してPMDAを含有する溶解性ブロック共重合ポリイミドの製造方法を検討した。

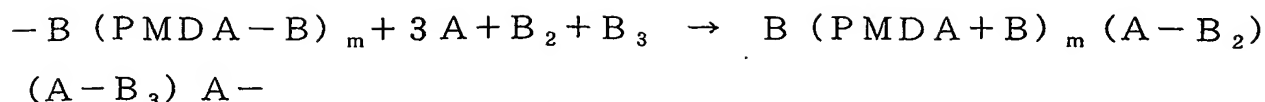
第一の方法を次に示す。

PMDA 1モルに対し、第一段階の反応として、例示2に示す芳香族ジアミン(B<sub>1</sub>)を1.5~2モル加え、酸触媒の存在下160~180℃に過熱して、  
 25 両末端ジアミンのオリゴマーを生成する。



第二段階反応として、他の酸ジ無水物(A)と他のジアミンB<sub>2</sub>及び/又はB<sub>3</sub>を反応させて、ブロック共重合ポリイミド溶液を得る。





この時、全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1 : 1 ~ 0.95である。

第二段階に用いる酸ジ無水物として、6FDA、BTDA、BPDA、3,4-ジカルボキシフェニルスルホン無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸無水物等を用いることができる。

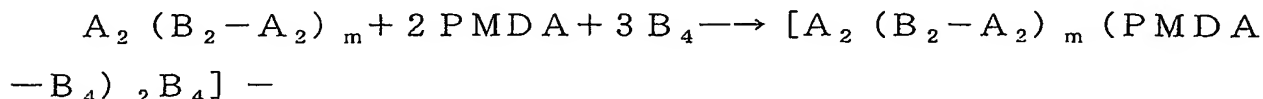
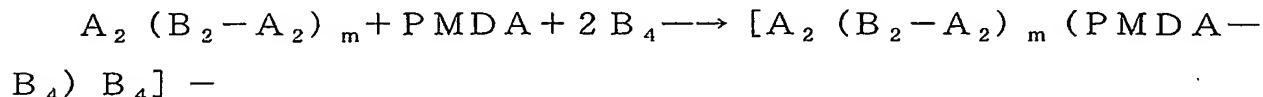
本発明で使用する、第二段階に用いられる芳香族ジアミンは例示1及び例示2のジアミンの中から選ぶことができる。

10 他のブロック共重合ポリイミドの製法を示す。第一段階の反応としてPMDA以外の酸ジ無水物(A<sub>2</sub>)と芳香族ジアミン(B<sub>2</sub>)とを反応させる。A<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>のモル比は2 : 1である。両末端酸ジ無水物のオリゴマーを生成する。



15 A<sub>2</sub>として、6FDA、BTDA、BPDA、3,4-ジカルボキシフェニルスルホン無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸無水物等からなる群から選択される酸ジ無水物を使用でき、B<sub>2</sub>は例示1及び例示2の中から選ぶことができる。

第二段階の反応として、PMDAと芳香族ジアミン(B<sub>4</sub>)を加える。B<sub>4</sub>は例示1及び例示2の中から選ぶことができる。但し、B<sub>4</sub>/PMDAのモル比は2  
20 ~ 1.5 / 1.0である。

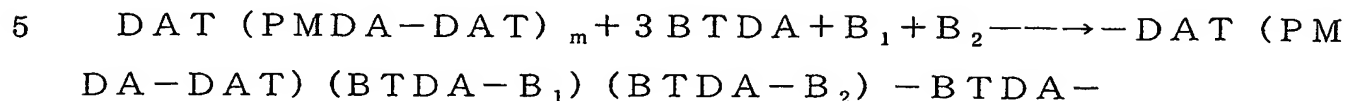
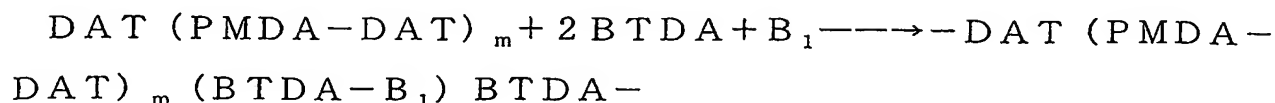


25 全芳香酸族酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1 : 1 ~ 0.95である。他のブロック共重合ポリイミドのさらなる製法を示す。

第一段階の反応では、PMDA(1モル)に対しジアミノトルエン(DAT)(2 ~ 1.5モル)とを加えて両末端ジアミンのオリゴマーを生成する。

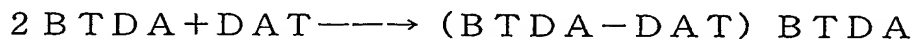


第二段階反応では、BTDAと他のジアミン ( $B_1$ 、 $B_2$ ) を加えてイミド化反応を行う。



全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1 : 1.00 ~ 0.95、 $B_1$ 、 $B_2$ は例示1及び例示2から選ぶことができる。

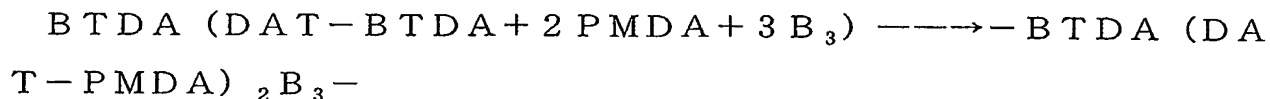
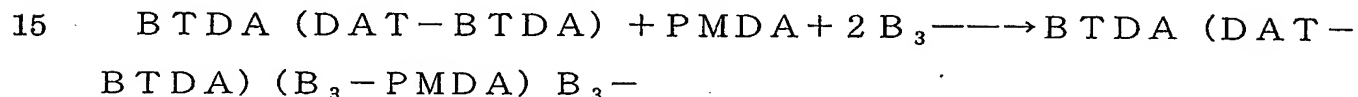
10 他の合成方法としては、第一段階の反応として、BTDAとDATを使用できる。



両末端酸ジ無水物のオリゴマーを生成する。

第二段階では、PMDAとジアミン $B_3$ を加えてイミド化反応を行う。

PMDAに対するジアミン $B_3$ のモル比は1 : 1.5 ~ 2.0である。



全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1 : 1 ~ 0.95である。

20 (2 BTDA + DAT) のDATの代りに用いられる芳香族ジアミンを、下記に示す。

### 例示3

4, 4-ジアミノジフェニルスルフィド、

ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、

25 ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、

2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、

2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、

9, 9-ビス(4-アミノフェノキシ)フルオレン、



- 1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、
- 2, 4-ジアミノフェノール。

第二段階にPMDAと共に使用される芳香族ジアミンは例示1及び例示2の中から選ぶことができる。

- 5     PMDAを含むブロック共重合ポリイミド溶液及びPMDA、BTDA、DATを含むブロック共重合ポリイミド溶液は、室温で安定であり、水の添加でも容易に分解しない。従ってGPCによる分子量及び分子量分布の測定が行われ10%以内の精度でポリイミドの再現が容易である。

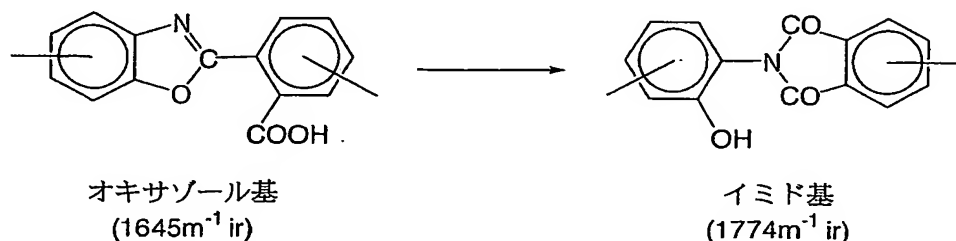
- 10    これらのブロック共重合ポリイミド溶液は、その組織、種類によって特徴のあるポリイミドを生成する。ポリイミドフィルム、絶縁用ワニス、電着ポリイミド、感光性ポリイミド、封止剤、接着剤等々である。原料が安価に且容易に入手でき、製品コストの安価なポリイミドを提供する。

- 15    オルト位にアミノ基とヒドロキシ基とをもつ芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸ジ無水物の縮合生成物はヒドロキシポリイミド基のみによって構成されない。この場合、分子内にイミド基成分とベンゾオキサゾール基成分とを含有する重縮合物が生成する。

イミド基とベンゾオキサゾール基をもつ縮合物は、ポジ型フォトレジストとして有効である。ベンゾオキサゾール基は光酸発生剤の存在下に光照射し、アルカリ現像によって容易に分解してポジ型の画像を形成する。

- 20    互いにオルト位にアミノ基とフェノール性水酸基をもつ芳香族ジアミンとしては、1-ヒドロキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1-ヒドロキシ-2, 5-ジアミノベンゼン、3, 3'-ジヒドロキシベンチジン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 4-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、  
25    ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンを挙げることができる。この芳香族ジアミンは単独でも2種以上を組合せて用いることができる。

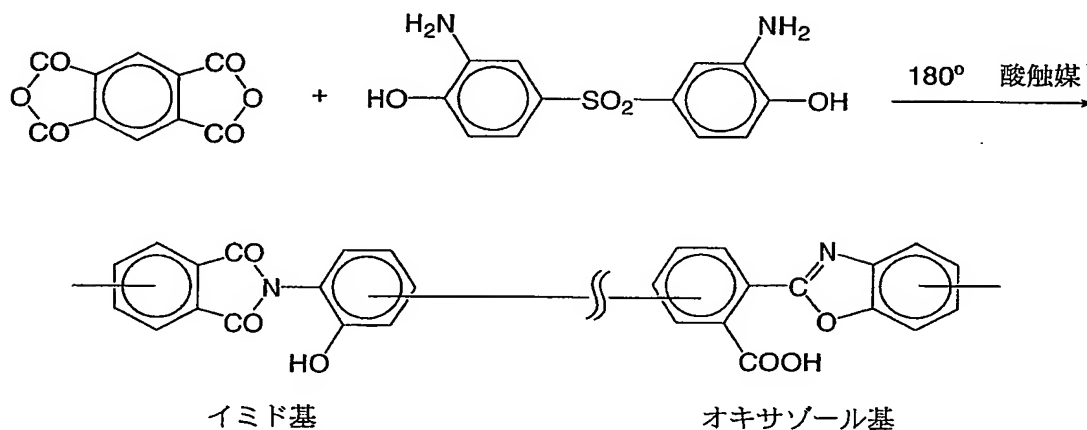
イミド基とベンゾオキサゾール基を含む重縮合物を流延し 90℃ に加熱してフィルムとする。このフィルムを 300～350℃ に熱処理するとベンゾオキサゾール基はイミド基に変換し全芳香族ポリイミドになる。



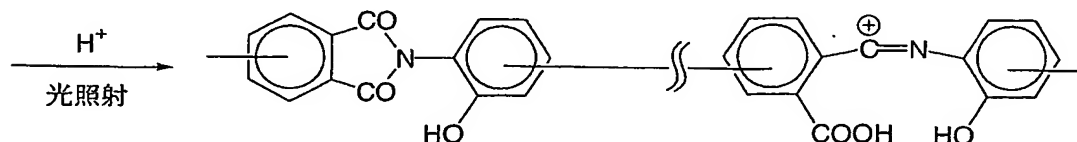
#### 5 ポジ型画像の形成プロセスについてのべる。

PMDAと3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとを酸触媒の存在下、NMP溶液中160～200℃に加熱すると、分子内にイミド基とベンゾオキサゾール基とを含む重縮合物が生成する。

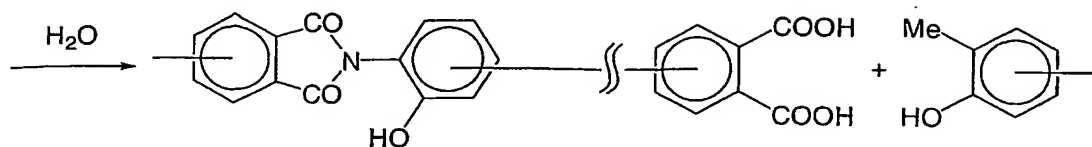
I.



II. 光酸発生剤を加えて、プリベークした後、レジスト膜を通して光照射するとオキサゾール基は容易に励起される。



III. アルカリ現像するとベンゾオキサゾール基は分解してポジ型画像を形成する。



以下、いくつかの実施例をあげて、本発明を詳しく説明する。なお、種々の酸ジ無水物、芳香族ジアミンの組合せによって、種々の特性ある重縮合物が得られるから、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

## 5 [実施例 1]

ステンレススチール製の碁型攪拌器をとりつけたガラス製のセパラブル 3 ツロフラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管をとりつけた。窒素ガスを通じながら、上記フラスコをシリコンオイル浴につけて加熱、攪拌した。

ピロメリット酸ジ無水物（以後、PMDAという）17.45 g（80ミリモ  
 10 ル）、2,4-ジアミノトルエン（以下DATという）14.66 g（120ミリ  
 モル）、 $\gamma$ -バレロラクトン1.0 g（10ミリモル）、ピリジン1.6 g（20  
 ミリモル）、N-メチルピロリドン（以後、NMPという）212 g、トルエン3  
 0 gを3ツロフラスコに加え、窒素を通じながらシリコン浴温度180℃、18  
 0 r. p. m. で1時間、加熱、攪拌した。水-トルエン留分20 mlを除く。  
 15 1時間、空冷、攪拌した。ついで、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル8.  
 01 g（40ミリモル）ついで3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸  
 ジ無水物23.54 g（80ミリモル）を加える。ついでNMP100 g、トル  
 エン10 gを加える。室温で30分間攪拌後、反応容器をシリコンオイル浴につ  
 けて、窒素を通じながら180℃、180 r p mで加熱、攪拌した。3時間反応  
 20 して20重量%のポリイミド溶液を得た。

反応液の一部をガラス板上に塗布して、赤外線オーブン中90℃で加熱、乾燥  
 すると強いフィルムが得られた。

反応液の一部をジメチルホルムアミドで希釈して、高速液体クロマトグラフィー  
 （東ソー製品）で分子量及び分子量分布を測定した。ポリスチレン換算の分子  
 25 量は最多分子量（M）52,000、数平均分子量（Mn）23,400、重量  
 平均分子量Mz 365,800であり、Mw/Mn=3.12、Mz/Mn 15.  
 7で単一の曲線である。島津製作所製の熱分析装置TGA-50及び示査走査熱

量計 (DSC) の熱分析を行った。熱分解開始温度  $T_m$  528℃、5%減量温度 504℃であり、DSCによるTgは不明であった。

[実施例2]

実施例1と同様に操作して重縮合溶液を作成した。

- 5 PMDA 5.46 g (25ミリモル)、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フル  
オレン 17.43 g (50ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 1.0 g (10ミリモ  
ル)、ピリジン 1.6 g (20ミリモル)、NMP 20 g、トルエン 30 gを仕込  
む。シリコン浴温度で180℃、180 rpm、1時間加熱した。シリコン浴を  
除き反応液を空冷、1時間後、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フ  
10 エニル]ヘキサフルオロプロパン 12.97 g (25ミリモル)、2,2-ビス[4  
-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)]ヘキサフルオロプロパン 9.11 g  
(25ミリモル)を加え、ついで2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)  
1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物 33.32 g (75  
ミリモル) NMP 100 g、トルエン 10 gを加える。シリコンオイルバスで加  
15 熱し、180℃、160 rpm、4時間攪拌し反応した。25重量%のポリイミ  
ド溶液を加えた。反応液をとりガラス板上に流延し、90℃に乾燥して強いフィ  
ルムを得た。

GPCによる分子量、分子量分布を測定した。

- M92,700、Mn32,800、Mw101,800、Mz207,900  
20 Mw/Mn=3.15、Mz/Mn=6.44であった。

熱分析を行った。 $T_m$  518℃であり、5%減量の温度は459℃、DSCに  
よるTg値は不明であった。

irスペクトルの測定により(イミド結合による吸収) 1780<sub>m-1</sub>、(カルボニ  
ル基の吸収) 1720<sub>m-1</sub>、(オキサゾール基の吸収) 1645<sub>m-2</sub>認められる。

25 [実施例3]

実施例1と同様に操作して重縮合溶液を作成した。

PMDA 8.73 g (40ミリモル)、DAT 9.78 g (80ミリモル)、 $\gamma$ -  
バレロラクトン 1.0 g (10ミリモル)、ピリジン 1.6 g (20ミリモル)、  
NMP 148 g、トルエン 30 gを仕込む。

180℃、160rpmで1時間反応後、反応液を空冷する。1時間後、3, 3'-ジメチルベンチジン8.50g(40ミリモル)、ついで3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物23.0g(80ミリモル)を加え、NMP100g、トルエン10gを加えた。

- 5 45分間室温にて160rpmで攪拌後、シリコン浴につけて180℃、160rpmで3時間反応した。20%重量のポリイミド溶液を得た。

反応液の一部をとりキャストに乾燥すると強いフィルムを得た。

GPCによる分子量測定を行った。

M 45,100、Mn 22,600、Mw 55,800、Mz 104,300

- 10 Mw/Mn=2.47 Mz/Mw=4.62であった。

熱分析測定を行った。

熱分解開始温度  $T_m = 528^\circ\text{C}$ であった。

DSCによる測定で  $T_g$ は確認できなかった。

#### [実施例4]

- 15 実施例1と同様にして重縮合物を合成した。

PMDA 5.46g(25ミリモル) 1, 3-(ビス-アミノフェノキシ)ベンゼン14.60g(50ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン1.0g(10ミリモル)、ピリジン1.6g(20ミリモル)、NMP150g、トルエン30gを仕込む。

180℃、160rpmで1時間反応し、反応液を1時間、空冷後、

- 20 3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル5.01g(25ミリモル) 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル5.01g(25ミリモル) ついで3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物22.70g(75ミリモル) NMP 129g、トルエン10gを加えた。室温で35分間攪拌して175℃、165rpmに攪拌した。3時間30分間加熱攪拌した。15%重量のポリイミド溶液を  
25 えた。反応液の一部をとりガラス板上にぬり90℃1時間加熱して強いフィルムをえた。GPCによる分子量の測定を行った。

M 42,000、Mn 15,700、Mw 33,500、Mz 46,400、Mw/Mn=2.14、Mz/Mn=2.96であった。

熱分析を行った。熱分解開始温度  $T_m = 534^\circ\text{C}$ 、5%減量の温度  $544^\circ\text{C}$

DSCの測定によるガラス転位温度  $T_g = 219^\circ\text{C}$ 、及び  $318^\circ\text{C}$  (熔融) であった。

#### [実施例 5]

実施例 1 と同様に操作して重縮合物を得た。

- 5     PMDA 5.46 g (25ミリモル)、9, 9-ビス (4-アミノフェニル)、フルオレン 17.43 g (50ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 1.0 g (10ミリモル)、ピリジン 1.6 g (20ミリモル) ついで NMP 150 g、トルエン 30 g を仕込む。室温で 1 時間攪拌し、窒素を流しながら、加熱、攪拌した。180 $^\circ\text{C}$ 、165 rpm、1 時間反応後、空冷し、1 時間後、4, 4'-ジメチルベンチジン 5.31 g (25ミリモル)、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物 14.72 g (50ミリモル)、NMP 78 g、トルエン 10 g を仕込む。室温で 30 分間攪拌する。不溶物があるので 180 $^\circ\text{C}$  のオイルバスに 10 分間つけると全部溶解する。30 分間攪拌後、175 $^\circ\text{C}$ 、160 rpm で 3 時間 15 分間加熱攪拌した。
- 10
- 15     15% 重量のポリイミド溶液を得た。液をキャストして乾燥すると、うすい黄色の強いフィルムを得た。

GPC による分子量の測定を行った。

M64, 300、Mn 27, 200、Mw 68, 300、Mz 120, 900、  
Mw/Mn = 2.51、Mz/Mn = 4.46 であった。

- 20     熱分析を行った。熱分解開始温度  $T_m$  531 $^\circ\text{C}$ 、5% 減量の温度は 537 $^\circ\text{C}$  であり、DSC による  $T_g$  の測定は正確な値が得られなかった。

#### [実施例 6]

実施例 1 と同様に操作して重縮合体溶液を得た。

- PMDA 5.46 g (25ミリモル)、ビス [4-(3-アミノフェノキシ)フェニル] スルホン 21.63 g (50ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 1.0 g (10ミリモル)、ピリジン 1.6 g (20ミリモル) NMP 150 g、トルエン 30 g を仕込む。室温で 1 時間攪拌後、180 $^\circ\text{C}$ 、160 rpm で 1 時間反応した。1 時間空冷後、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物 16.12 g (50ミリモル)、2, 2-ビス [4-(3-アミノ-4-ヒドロキシ
- 25

フェニル)] ヘキサフルオロプロパン 9. 16 g (25ミリモル)、NMP 68 g、トルエン10 gを加えて、30分間室温で攪拌した。ついで170℃、165 rpmで3時間15分間加熱、攪拌し、19%濃度のポリイミド溶液をえた。うすい黄色の強いフィルムになる。

5 GPCによる分子量を測定:  $M_n$  99, 900、 $M_n$  20, 500、 $M_w$  223, 900、 $M_z$  703, 500、 $M_w/M_n=10.91$ 、 $M_z/M_n=34.2$  gであった。

熱分析を行った。熱分解開始温度  $T_m=531^\circ\text{C}$ 、5%減量時の温度は430℃であった。DSCを測定し、ガラス転位温度229℃、275~360℃で  
10 あった。

#### [実施例7]

実施例1と同様に操作してポリイミド溶液を合成した。

3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物14. 72 g (50ミリモル)、ジアミノトルエン3. 05 g (25ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン1. 0 g (10ミリモル)、ピリジン1. 6 g (20ミリモル)、NMP 100 g、トルエン30 gを仕込む。窒素気流中室温で1時間攪拌後、180℃、170 rpm1時間加熱攪拌した。1時間空冷後、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル5. 01 g (25ミリモル)、ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]スルホン7. 01 g (25ミリモル)、PMDA 5. 46 g (25ミリモル)を加え  
20 ついでNMP 34 g、トルエン10 gを加える。30分間室温で攪拌後、180℃、170 rpmで2時間加熱攪拌して、20%濃度のポリイミド溶液をえた。黄色の強いフィルム特性を示す。

GPCにより分子量を測定した。 $M_n$  55, 800、 $M_n$  23, 200、 $M_w$  71, 200、 $M_z$  282, 300

25  $M_w/M_n=3.07$   $M_z/M_n=12.19$

熱分析を行った。熱分解温度  $T_m=421^\circ\text{C}$ と $T_m=568^\circ\text{C}$ により

5%減量時403℃であった。

DSCを測定した。ガラス転位温度  $T_g=278^\circ\text{C}$

i r スペクトルの測定で1780  $\text{cm}^{-1}$  (イミド結合)、1720  $\text{cm}^{-1}$  (COの吸収)、

1 6 4 5<sub>m-1</sub> (ベンゾオキサゾールの吸収) が示された。

[実施例 8]

光照射による画像の形成について：

実施例 2 の NMP 中に溶解したポリイミド溶液を 25 重量% から 15 重量% に  
5 NMP で希釈した。1 ミクロン細孔のろ過膜を用いてろ過した溶液 20 g (ポリ  
イミド含量 3 g) に光酸発生剤 (2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと  
1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸のエステル) 0.6 g を  
暗室で加えて、均一な溶液にした。この溶液を直径 5 cm のシリコンウエハの  
表面にスピンコート法で塗布した。5 秒 (停止) - 20 秒 (200 r. p. m.)  
10 - 5 秒 (停止) - 30 秒 (1700 r. p. m.) - 5 秒停止の条件でスピンコー  
トし、ついで赤外線加熱炉中で、90℃、10 分間熱処理した (プリベイク)、プ  
リベイク後の膜厚は 4.5 ミクロンであった。この感光性塗布膜の上に、ポジ型  
フォトリソ用テストパターン (10、15、20、——100 ミクロン) の  
スルーホール及びラインアンドスペースパターンを置き、2 Kw 高圧水銀灯照射  
15 装置 (オーク製作所製品：JP200G) を用いて、画像がえられる露光量で照  
射した。

(イ) 440 mJ/cm<sup>2</sup> 照射した後、塗布膜を、NMP 40 g、アミノエタノ  
ール 40 g、水 40 g の混合液 (以後、A 液という。) 中に 35℃、7 秒間浸漬  
した後、脱イオン水で水洗し、赤外線乾燥器中で 90℃ で 30 分間、180℃ で  
20 30 分間乾燥した後、解像度を観察した。塗膜の厚みは 4 ミクロンであった。ラ  
インアンドスペースの 10 ミクロンのシャープなポジ型画像が観察された。

(ロ) 400 mJ/cm<sup>2</sup> で照射した後、塗布膜を 5% TMAH (テトラメチル  
アンモニウムヒドロキシド) 液に室温で 10 秒間浸漬し、脱イオン水で水洗した  
後、90℃、30 分間、ついで 180℃、30 分間乾燥して、10 ミクロンのラ  
25 インアンドスペースのシャープなポジ型画像を得た。

[実施例 9]

実施例 8 と同様に操作して、ポジ型画像を形成した。

実施例 6 のポリイミド化した溶液 (20 重量%) 20 g をとり、これにアニソール 2 g を加えて、1 ミクロンの細孔のろ過膜でろ過した。これに光酸発生剤 (2,



3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸のエステル) 0.2 gを暗室で加え、均一液とした。シリコンウエハー上にスピコートして膜を作り、90℃で10分間熱処理して、5.33ミクロンの膜を得た。

5 (イ) 350 mJ/cm<sup>2</sup>で光照射した後、A o液中に10秒間浸漬し、水洗後、90℃、30分間、180℃、30分間乾燥した。3.56ミクロンの膜厚であった。10ミクロンのラインアンドスペースのシャープなポジ型画像を認めた。

(ロ) 350 mJ/cm<sup>2</sup>光照射した後、5% TMAH液に15秒浸漬した後、90℃、30分、ついで180℃、30分間乾燥して3.57ミクロンの膜を得た。10ミクロンのラインアンドスペースのシャープなポジ型画像を観察した。

#### [実施例10]

実施例8と同様に処理してポジ型画像を形成した実施例7のポリイミド溶液(20%重量)をNMPを用い+て15重量%に希釈した。この液20 gに、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノン-2-ジアミド-5-スルホン酸エステル0.6を加えて溶解した。この液をシリコンウエハー(5 cm径)上にスピコートした。[スピコートの条件: 5秒(停止) - 20秒(200 r. p. m.) - 5秒(停止) - 30秒(3000 r. p. m.) - 5秒(停止)]。90℃、10分間加熱して5.07ミクロンの膜を形成した。

20 (イ) 500 mJ/cm<sup>2</sup>の光照射した後、照射膜をA o液に1分間浸漬し、ついで水洗、ついで90℃、30分間、180℃、3分間加熱した。この膜は10ミクロンのラインアンドスペースのシャープなポジ型画像を観察した。

(ロ) 500 mJ/cm<sup>2</sup>の光照射した後、5%、TMAH液に3分間浸漬した。水洗後、90℃、30分間及び180℃、30分間加熱乾燥した10ミクロンのラインアンドスペースのシャープなポジ型画像を確認した。

#### 25 [実施例11]

ステンレススチール製の碁型攪拌器をとりつけたガラス製のセパラブル3つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取りつけた。窒素ガスを通じながら、上記フラスコをシリコンオイル液につけて加熱、攪拌した。

ピロメリット酸ジ無水物(以下PMDAという)10.91 g(50ミリモル)、

2, 4-ジアミノトルエン (以後DATという) 9.17 g (25ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン1.0 g (10ミリモル)、ピリジン1.6 g (20ミリモル)、N-メチルピロリドン (以後NMPという) 100 g、トルエン30 gを仕込む。室温で1時間160 r.p.mで攪拌後、180℃、156 r.p.mで1時間加熱、  
5 攪拌する。トルエン-水15 mlを除く。1時間空冷、攪拌後、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物 (以後BTDAという) 16.12 g、3, 3'-ジメチルベンチジン5.31 g (25ミリモル) を添加し更にNMP 90 g、トルエン10 gを加え30分間室温で攪拌した後、180℃、156 r.p.mで2時間30分間加熱、攪拌する。20重量%のポリイミド溶液  
10 を得る。

反応液の一部をとりガラス板にキャストして、赤外線オーブン中90℃、1時間、180℃、1時間加熱すると黄褐色のフィルムを得た。

この溶液の一部をとり、ジメチルホルムアミドで希釈して、高速液体クロマトグラフィー (東ソー製品) で分子量及び分子量分布を測定した。

15 ポリスチレン換算の分子量は、最多分子量 (M) 34,200、数平均分子量 (Mn) 15,800、重量平均分子量 (Mw) 57,000、Z平均分子量 (Mz) 259,000、Mw/Mn=3.60、Mz/Mn=16.38であった。

島津製作所製熱合折装置TGA-50及び示差走査熱量計 (DSC) による熱分析を行った、熱分解開始温度 $T_m$ は509℃であった。DSCによるガラス転  
20 位温度 $T_g$ は明確でなかった。

#### [実施例12]

実施例11と同様に操作して、重縮合物の溶液を得た。

PMDA 5.40 g (25ミリモル)、DAT 6.11 g (50ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン1.0 g (1.0ミリモル)、ピリジン1.6 g (20ミリモル)、  
25 NMP 100 g、トルエン30 gを実施例1と同様に、ガラス製3つ口フラスコに仕込む。

1時間室温で160 r.p.mで攪拌後、シリコンオイル液につけて180℃、160 r.p.mで1時間加熱、攪拌した。空冷して、150 r.p.mに攪拌する。トルエン-水20 gを除く、室温でゆっくり攪拌しながら3, 5-ジアミノ安息

香酸 3.81 g (25ミリモル)、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン 10.82 g (25ミリモル)の粉末を加え、ついで BTDA 24.17 g (75ミリモル)を加える。NMP 150 g、トルエン 10 gを加える。室温で 160 r.p.m に 1 時間攪拌後 180℃、160 r.p.m で 4 時間加熱、攪拌して 20 重量%のポリイミドを含有する溶液を得た。

GPCによるスチレン換算の分子量を測定した、 $M_n$  48,400、 $M_n$  20,000、 $M_w$  99,600、 $M_z$  310,700、 $M_w/M_n=4.97$ 、 $M_z/M_n=15.51$ であった。

熱分析を行った。分解開始温度  $T_m$  525℃、5%減量する温度は 325℃であった。

DSCによるガラス転位温度  $T_g$  は不明確であった。

### [実施例 13]

実施例 11と同様に操作した。

PMDA 10.91 g (50ミリモル)、DAT 9.17 g (75ミリモル)、 $\gamma$ -バロラクトン 1.0 g (10ミリモル)、ピリジン 1.6 g (20ミリモル) ついで NMP 100 g、トルエン 30 g を仕込む。室温で 1 時間 150 r.p.m 攪拌後 165℃、180 r.p.m で 1 時間加熱、攪拌した。トルエン-水 20 ml を除く空冷後 30 分間 150 r.p.m まで攪拌し、3,4'-ジアミノフェニルエーテル 5.01 g (25ミリモル)、2,2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、10.27 g (25ミリモル)を加え、ついで BTDA 24.17 g (75ミリモル)、NMP 124 g、トルエン 10 gを加える。室温で 30 分間攪拌し、165℃、180 r.p.m 5 時間加熱、攪拌した。20 重量%のポリイミド溶液を得た。

GPCによって分子量を測定した。 $M_n$  52,000、 $M_n$  22,000、 $M_w$  81,200、 $M_z$  211,000、 $M_w/M_n=3.69$ 、 $M_z/M_n=9.57$ 。

熱分析を行った。熱分解開始温度  $T_m$  484℃、5%減量の温度は 478℃であった。

DSCによるガラス転位温度  $T_g$  は 302℃であった。

## [実施例 14]

実施例 11 と同様に操作し、18 重量%のポリイミド溶液を得た。

BTDA 32.23 g (100 ミリモル)、DAT 6.11 g (50 ミリモル)、  
バレロラクトン 1.5 g (15 ミリモル)、ピリジン 3.2 g (30 ミリモル)、  
5 NMP 140 g、トルエン 30 g を加え、室温で 1 時間攪拌後、180℃ 160  
r.p.m で 1 時間加熱、攪拌した。室温に 30 分間攪拌して、DAT 6.11 g  
(50 ミリモル)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル 10.01 g (50 ミ  
リモル) を加え、ついで PMDA 10.91 g (50 ミリモル)、NMP 150 g、  
トルエン 10 g を加えた。室温で 1 時間攪拌した後、180℃、160 r.p.m  
10 で 1 時間 30 分間加熱、攪拌した。

GPC による分子量を測定した。M 32.000、Mn 13.800、Mw 8  
6.400、Mz 57.800、Mw/Mn=6.27、Mz/Mn=41.9  
であった。

反応時間が 1 時間 30 分で短いとフィルム特性が少し悪い。従って強いフィル  
ムにするためには 3 時間以上の加熱が必要である。  
15

## [実施例 15]

実施例 11 と同様に操作して、20 重量%のブロックポリイミド溶液を得た。

BTDA 16.12 g (50 ミリモル)、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)  
フェニル〕スルホン 10.82 g (25 ミリモル)、バレロラクトン 1.0 g (1  
20 0 ミリモル)、ピリジン 1.6 g (20 ミリモル)、NMP 100 g、トルエン 3  
0 g を仕込み、室温で 30 分間 150 r.p.m で攪拌する。ついで 175℃、1  
60 r.p.m で 1 時間加熱、攪拌する。空冷後 30 分間攪拌して、130 r.p.  
m に攪拌しながら、DAT 9.17 g (75 ミリモル) ついで PMDA 10.9  
1 g (50 ミリモル) を加え、NMP 74 g、トルエン 10 g を加えた。1 時間  
25 室温にて攪拌した後、180℃、155 r.p.m で 2 時間 30 分間加熱、攪拌し  
た。

GPC による分子量の測定によると、M 39.300、Mn 18.700、M  
w 86.200、Mz 352.000、Mw/Mn=4.62、Mz/Mn=1  
9.1 である。

熱分析を行った。分解開始温度は506℃であった。

DSCによるT<sub>g</sub>の値は明確でなかった。

[実施例16]

実施例11と同様に操作した。

- 5 BTDA 16.12 g (50ミリモル)、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン 10.27 g (25ミリモル)、バレロラクトン 1.0 g (10ミリモル)、ピリジン 1.6 g (20ミリモル)、NMP 100 g、トルエン 30 gを仕込み、1時間155 r.p.mで室温に攪拌、溶解する。ついで175℃、155 r.p.mで1時間加熱、攪拌し、室温にて30分間攪拌する。
- 10 攪拌(120 r.p.m)しながらDAT 3.06 g (25ミリモル)、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 5.01 g (25ミリモル)を加え、ついでPMDA 5.46 g (25ミリモル)、NMP 115 g、トルエン 10 gを加える。室温で30分間攪拌、溶解した後、175℃、155 r.p.mで4時間加熱、攪拌した。このポリイミド溶液は、17重量%である。この一部をとり、ガラス板上に
- 15 浸延し、90℃、1時間180℃、1時間加熱して強いフィルムを得た。

GPCによる分子量を測定、M<sub>45</sub> 100、M<sub>n</sub> 19.100、M<sub>w</sub> 128.100、M<sub>z</sub> 579.000、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=6.70、M<sub>z</sub>/M<sub>n</sub>=30.3。

DSCによるガラス転位温度T<sub>g</sub>は223℃であった。

(発明の効果)

- 20 PMDAを含むポリイミドは一般に、溶媒に難溶である。

PMDA(1モル)に或る種のジアミン(2~1.5モル)で反応させると、15%重量液中可溶のオリゴマーをうる。この結果をふまえて、二成分系酸触媒を用いて、逐次重合反応を行って、4成分以上の溶剤可溶のブロック共重合ポリイミドがえられる。PMDAを含む多数の溶剤可溶ポリイミドが合成される。

- 25 オルト位にアミノ基とフェノール基をもつ芳香族ジアミンとテトラカルボン酸ジ無水物の縮合物はポジ型フォトレジストとして有用である。この化合物はポリイミドでなくベンゾオキサゾール基とポリイミド基を分子内にもつ縮合体である。

## 請求の範囲

1. (a) ピロメリット酸ジ無水物 (1 モル) 及び、ジアミノトルエン (1. 5  
5 ～ 2 モル) の反応生成物である両末端ジアミンのオリゴマーに、ピロメリット酸  
ジ無水物以外の酸ジ無水物と芳香族ジアミンとを反応させて得られる、ピロメリ  
ット酸ジ無水物を含む四成分以上のブロック共重合ポリイミド、ここで、全酸ジ  
無水物と全芳香族ジアミンのモル比は 1 : 1 ～ 0. 9 5 である、及び

(b) 炭化水素を含む極性溶媒、

10 からなる、フィルム、感光性ポリイミド、フィルム絶縁ワニス、フォトレジス  
ト、電着用ポリイミド、印刷用ワニス、封止剤又は接着剤として使用するブロッ  
ク共重合ポリイミド組成物。

2. (a) ピロメリット酸ジ無水物以外の酸ジ無水物 (2 モル) 及び、芳香族ジ  
アミン (1 ～ 1. 5 モル) の反応生成物である両末端酸ジ無水物のオリゴマーに、  
15 ピロメリット酸ジ無水物と芳香族ジアミンとを反応させて得られる、ピロメリッ  
ト酸ジ無水物を含む四成分以上のブロック共重合ポリイミド、ここで、ピロメリ  
ット酸ジ無水物と芳香族ジアミンのモル比は 1 : 1. 5 ～ 2 であり、全酸ジ無水  
物と全芳香族ジアミンのモル比は 1 : 1 ～ 0. 9 5 である、及び

(b) 炭化水素を含む極性溶媒、

20 からなる、フィルム、感光性ポリイミド、フィルム絶縁ワニス、フォトレジス  
ト、電着用ポリイミド、印刷用ワニス、封止剤又は接着剤として使用するブロッ  
ク共重合ポリイミド組成物。

3. (a) ピロメリット酸ジ無水物 (1 モル) 及び、ジアミノトルエン (1. 5  
～ 2 モル) と反応生成物である両末端ジアミンのオリゴマーに、ピロメリット酸  
25 ジ無水物以外の酸ジ無水物とオルト位に水酸基とアミノ基を有する芳香族ジア  
ミンとを反応させて得られる、ピロメリット酸ジ無水物を含む四成分以上のピロ  
メリット酸ジ無水物を含む、ベンゾオキサゾール基とイミド基を有する重縮合物、  
ここで、全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は 1 : 1 ～ 0. 9 5 である、  
及び

(b) 炭化水素を含む極性溶媒、

からなる、フィルム、感光性ポリイミド、フィルム絶縁ワニス、フォトレジスト、電着用ポリイミド、印刷用ワニス、封止剤又は接着剤として使用するピロメリット酸ジ無水物を含む、ベンゾオキサゾール基とイミド基を有する重縮合物組成物。

4. (a) ピロメリット酸ジ無水物以外の酸ジ無水物 (2 モル) 及び、オルト位に水酸基とアミノ基を有する芳香族ジアミン (1 ~ 1.5 モル) の反応生成物である両末端酸ジ無水物のオリゴマーに、ピロメリット酸ジ無水物と (オルト位に水酸基とアミノ基を有する芳香族ジアミンとを反応させて得られる、ピロメリット酸ジ無水物を含む、四成分以上の、ベンゾオキサゾール基とイミド基を有する重縮合物、ここで、ピロメリット酸ジ無水物と芳香族ジアミンのモル比は 1 : 1.5 ~ 2 であり、全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は 1 : 1 ~ 0.95 である、及び

(b) 炭化水素を含む極性溶媒、

からなる、フィルム、感光性ポリイミド、フィルム絶縁ワニス、フォトレジスト、電着用ポリイミド、印刷用ワニス、封止剤又は接着剤として使用する、ピロメリット酸ジ無水物を含む、四成分以上の、ベンゾオキサゾール基とイミド基を有する重縮合物組成物。

5. ピロメリット酸ジ無水物を含む四成分以上のブロック共重合ポリイミド溶液の製造法において、

(a) ピロメリット酸ジ無水物 (1 モル) 及び、ジアミノトルエン (1.5 ~ 2 モル) とを炭化水素を含む極性溶媒中で、160 ~ 200℃、酸触媒の存在下で反応させ、両末端ジアミンのオリゴマーとする第一段階、

(b) 反応生成物にピロメリット酸ジ無水物以外の酸ジ無水物と芳香族ジアミンとを添加し、160 ~ 200℃に加熱して反応させる第二段階、ここで、全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は 1 : 1 ~ 0.95 である、

を含むピロメリット酸ジ無水物を含む四成分以上のブロック共重合ポリイミド溶液の製造方法。

6. 前記ジアミノトルエンの代りに、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、

1, 3-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)ベンゼン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、3, 5-ジアミノ安息香酸、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、  
5   ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス[(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)]ヘキサフルオロプロパンからなる群から選択される成分を使用する請求項5記載のブロック共重合ポリイミド溶液の製造法。

7. ピロメリット酸ジ無水物を含む四成分以上のブロックポリイミド溶液の製造方法において、

10   (a) ピロメリット酸ジ無水物以外の酸ジ無水物(2モル)及び芳香族ジアミン(1~1.5モル)とを炭化水素を含む極性溶媒中で、160~200℃、酸触媒の存在下で反応させ、両末端酸ジ無水物のオリゴマーとする第一段階、

15   (b) 反応生成物にピロメリット酸ジ無水物と芳香族ジアミンとを添加して、160~200℃に加熱する第二段階、ここで、ピロメリット酸ジ無水物と芳香族ジアミンのモル比は1:1.5~2であり、全芳香族テトラカルボン酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1:1~0.95である、

を含むピロメリット酸ジ無水物を含む四成分以上のブロックポリイミド溶液の製造方法。

8. 前記炭化水素は、トルエン、キシレン及びそれらの混合物からなる群から選択され、前記極性溶媒は、N-メチルピロリジン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド、スルホラン及びそれらの混合物からなる群から選択され、前記炭化水素を含む極性溶媒に溶解するブロック共重合ポリイミドの量は10重量%以上、好ましくは15~25重量%である請求項5又は7いずれか記載の製造方法。

25   9. 前記酸触媒が、 $\gamma$ -バレロラクトンとピリジン又はメチルモルホリンとの二成分系触媒である請求項5又は7いずれか記載の製造方法。

10. 前記ピロメリット酸ジ無水物以外の酸ジ無水物は、3, 4, 3' 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、3, 4, 3' 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1,



1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、3, 4-ジカルボキシフェニルスルホン無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物である請求項5記載の製造方法。

5 11. ピロメリット酸ジ無水物を含む、ベンゾオキサゾール基とイミド基を有する重縮合物の製造法において、

(a) ピロメリット酸ジ無水物(1モル)及び、ジアミノトルエン(1.5~2モル)とを炭化水素を含む極性溶媒中で、160~200℃、酸触媒の存在下で反応させ、両末端ジアミンのオリゴマーとする第一段階、

10 (b) 反応生成物にピロメリット酸ジ無水物以外の酸ジ無水物とオルト位に水酸基とアミノ基を有する芳香族ジアミンとを添加し、160~200℃に加熱して反応させる第二段階、ここで、全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1:1~0.95である、

15 を含む、四成分以上の、ベンゾオキサゾール基とイミド基を有する重縮合物の製造方法。

12. ピロメリット酸ジ無水物を含む、ベンゾオキサゾール基とイミド基を有する重縮合物の製造方法において、

20 (a) ピロメリット酸ジ無水物以外の酸ジ無水物(2モル)及び(オルト位に水酸基とアミノ基を有する芳香族ジアミン(1~1.5モル)とを炭化水素を含む極性溶媒中で、160~200℃、酸触媒の存在下で反応させ、両末端酸ジ無水物のオリゴマーとする第一段階、

25 (b) 反応生成物にピロメリット酸ジ無水物と芳香族ジアミンとを添加して、160~200℃に加熱する第二段階、ここで、ピロメリット酸ジ無水物とオルト位に水酸基とアミノ基を有する芳香族ジアミンのモル比は1:1.5~2であり、全芳香族テトラカルボン酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1:1~0.95である、

を含むピロメリット酸ジ無水物を含む、四成分以上の、ベンゾオキサゾール基とイミド基を有する重縮合物の製造方法。

13. 前記オルト位に水酸基とアミノ基を有する芳香族ジアミンが、3, 3'

ージヒドロキシベンチジン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 4-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ベンゼン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 4-ジアミノフェノール、  
5 2, 5-ジアミノフェノール及び2, 2-ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)]ヘキサフルオロプロパンからなる群から選択される請求11又は12いずれか記載の製造方法。

14. (a) ピロメリット酸ジ無水物(1モル)とジアミノトルエン(1.5~2モル)との反応生成物である両末端ジアミンのオリゴマーに、ベンゾフェノン  
10 テトラカルボン酸ジ無水物と芳香族ジアミンを反応して得られる、四成分以上のブロック共重合ポリイミド、ここで、全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は、1:1.00~0.95である、及び

(b) 炭化水素を含む極性溶媒、

からなる、フィルム、感光性ポリイミド、絶縁ワニス、電着用ポリイミド、印刷用ワニス、封止剤、接着剤として使用するブロック共重合ポリイミド組成物。  
15

15. (a) ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物(2モル)とジアミノトルエン(1~1.5モル)との反応生成物である両末端酸ジ無水物のオリゴマーに、ピロメリット酸ジ無水物と芳香族ジアミンを反応して得られる、四成分以上のブロック共重合ポリイミド、ここで、ピロメリット酸ジ無水物と芳香族ジアミンのモル比は1:1.5~2であり、全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は、1:1.00~0.95である、及び  
20

(b) 炭化水素を含む極性溶媒、

からなる、フィルム、感光性ポリイミド、絶縁ワニス、電着用ポリイミド、印刷用ワニス、封止剤、接着剤として使用するブロック共重合ポリイミド組成物。  
25

16. 四成分以上のブロック共重合ポリイミド溶液の製造方法において、(a) ピロメリット酸ジ無水物(1モル)とジアミノトルエン(1.5~2モル)とを炭化水素を含む極性溶媒中、160~200℃、酸触媒の存在下に反応させ、両

末端ジアミンのオリゴマーとする第一段階、

(b) 反応生成物にベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物と芳香族ジアミンを添加して160～200℃に加熱して反応させる第二段階、ここで、全酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は、1:1.00～0.95である、

5 5 からの工程を含む前記ブロック共重合ポリイミド溶液の製造方法。

17. 四成分以上のブロック共重合ポリイミド溶液の製造方法において、

(a) ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物(2モル)、ジアミノトルエン(1～1.5モル)とを炭化水素を含む極性溶媒中、160～200℃、酸触媒の存在下に反応させ、両末端酸ジ無水物のオリゴマーとし、

10 (b) 反応生成物にピロメリット酸ジ無水物及び芳香族ジアミンを添加して160～200℃に加熱して反応させ、ここで、ピロメリット酸ジ無水物と芳香族ジアミンのモル比は1:1.5～2であり、全テトラカルボン酸ジ無水物と全芳香族ジアミンのモル比は1:1.0～0.95である、

の工程を含む、四成分以上のブロック共重合ポリイミド溶液の製造方法。

15 18. 前記ジアミノトルエンに代えて、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェノキシ)フルオレン、3,5-ジアミノ安息香族、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス〔3-アミノ-4-フェノキシフェニル〕ヘキサフルオロプロパン及びビス〔3-アミノ-4-フェノキシフェニル〕スルホンからなる群から選択される成分を使用する請求項16記載の製造方法。

20 19. 前記ジアミノトルエンに代えて、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェノキシ)フルオレン、3,5-ジアミノ安息香族、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス〔3-アミノ-4-フェノキシフェニル〕ヘキサフルオロプロパン及びビス〔3-アミノ-4-

フェノキシフェニル] スルホンからなる群から選択される成分を使用する請求項 17 記載の製造方法。

20. 前記酸触媒が、 $\gamma$ -バレロラク톤をピリジン及び／又はN-メチルモルホリンからなる二成分触媒である請求項 16 記載の製造方法。

5      21. 前記炭化水素は、トルエン及び／又はキシレンであり、前記極性溶媒は、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素及びスルエランからなる群から選択される成分の一つまたは二つを含む液である請求項 16 又は 17 記載の製造方法。

10      22. 前記ブロック共重合ポリイミドは、前記溶液の全重量を基準として 10 重量%以上好ましくは 15～25 重量%であることを特徴とする請求項 21 記載の製造方法。

15      23. 前記極性溶媒が、N-メチルピロリドン、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド、スルホランからなる群から選択される請求項 14 又は 15 いずれか記載の組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP03/02343

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl.<sup>7</sup> C08L79/08, C08G73/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAS ONLINE

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/34679 A1 (PI R&D Co., Ltd.), 17 May, 2001 (17.05.01), Full text (Family: none)	1-23
A	JP 2001-348428 A (Toray Industries, Inc.), 18 December, 2001 (18.12.01), Full text (Family: none)	1-23
A	JP 2001-040108 A (PI R&D Co., Ltd.), 13 February, 2001 (13.02.01), Full text (Family: none)	1-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
02 April, 2003 (02.04.03)

Date of mailing of the international search report  
15 April, 2003 (15.04.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP03/02343

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-147768 A (PI R&D Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Full text (Family: none)	1-23
A	JP 11-202488 A (PI R&D Co., Ltd.), 30 July, 1999 (30.07.99), Full text (Family: none)	1-23
A	US 5502143 A (PI Material Research Laboratory), 26 March, 1996 (26.03.96), Full text & JP 6-192420 A & JP 7-157560 A & EP 604319 A1 & DE 69324662 D	1-23
A	JP 6-172529 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 21 June, 1994 (21.06.94), Full text (Family: none)	1-23

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L79/08, C08G73/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 01/34679 A1 (株式会社ピーアイ技術研究所) 2001.05.17、全文 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2001-348428 A (東レ株式会社) 2001.12.18、全文 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2001-040108 A (株式会社ピーアイ技術研究所) 2001.02.13、全文 (ファミリーなし)	1-23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.04.03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

辰巳 雅夫



4 J

2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)